

rung der relativen Positionen der Komponenten durch die Unterschiede in den Absorptions- und Lumineszenzspektren verfolgt werden kann.

Experimentelles

2-PF₆: Eine Lösung von 2,7-Diazapyran [24] (75 mg, 0.36 mmol) und Benzylbromid (2 mL) in Me₂SO (10 mL) wurde bei 60 °C ca. 15 h gerührt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und in H₂O/Me₂CO (1:1, 20 mL) suspendiert; zu dieser Suspension wurde NH₄PF₆ (1 g) gegeben und die Mischung 4 h gerührt. Das Produkt wurde abfiltriert und getrocknet. **2-PF₆** (232 mg, 95% Ausb.), gelbes Pulver; Schmp. 282 °C (Zers.); FAB-MS: *m/z*: 531 (*M* – PF₆)⁺, 386 (*M* – 2PF₆)⁺; ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 6.25 (4H, s), 7.51–7.55 (6H, m), 7.62–7.67 (4H, m), 8.81 (4H, s), 9.93 (4H, s); ¹³C-NMR (CD₃CN): δ = 30.9, 67.7, 130.6, 130.7, 130.9, 131.3, 142.3; korrekte Elementaranalyse.

1-2PF₆: Äquimolare Mengen (ca. 5 mm) von **2-PF₆** und **3** [25] wurden in CD₃CN gemischt. Die Lösung wurde augenblicklich rot. FAB-MS: *m/z*: 1167 (*M* – PF₆)⁺, 1022 (*M* – 2PF₆)⁺, 636 (1/5DN38C10)⁺, 531 (DBnDAP – PF₆)⁺; ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 3.75–3.81 (8H, m), 3.82–3.88 (8H, m), 3.93–4.08 (16H, m), 5.90–6.00 (6H, m), 6.15 (4H, t, *J* = 8.0 Hz), 6.23 (4H, m), 7.50–7.70 (6H, m), 7.88 (4H, d, *J* = 8.0 Hz), 8.15 (4H, s), 9.71 (4H, s); ¹³C-NMR (CD₃CN): δ = 67.4, 68.6, 70.6, 71.9, 71.9, 105.3, 112.8, 117.8, 124.5, 125.0, 129.8, 130.6, 130.7, 131.3, 142.0, 153.4; hochaufgelöstes MS: *m/z*: 1167.4315, ber. für C₆₄H₆₆N₂O₁₀F₆P (*M* – PF₆): 1167.4359. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten durch Eindiffusion von iPr₂O in eine 1:1-Lösung von DBnDAP[PF₆]₂ und 1/5DN38C10 in MeCN erhalten werden. Verfahren und Geräte für die Aufnahme der Absorptions- und Lumineszenzspektren wurden bereits beschrieben [21].

Eingegangen am 24. Oktober 1995 [Z 8494]

Stichworte: Charge-Transfer-Komplexe · Molekulare Maschinen · Pseudorotaxane · Supramolekulare Chemie

Nitrobenzylalkohol aufgelöst und auf eine rostfreie Stahlprobenspitze aufgebracht. Die Spektren wurden im Positiv-Ionen-Modus bei einer Abtastgeschwindigkeit von 10 s pro Decade aufgenommen.

- [19] Röntgenstrukturanalyse von **1-2PF₆**: triklin, *a* = 13.799(3), *b* = 14.407(4), *c* = 16.336(5) Å, α = 110.09(2), β = 90.33(2), γ = 91.12(2)°, *V* = 3049 Å³, *T* = 293 K, Raumgruppe = *P*1, *Z* = 2, ρ_{calc} = 1.430 g cm⁻³, μ = 15.03 cm⁻¹, 9056 unabhängige, beobachtete Reflexe, 4034 mit (*I*₀) > 4σ(*I*₀), θ ≤ 60) verfeinert zu *R*₁ = 0.1141 und *wR*₂ = 0.2968. Die Daten wurden auf einem Siemens-P4-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter Cu_{Kα}-Strahlung nach der ω-Scan-Technik gesammelt. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden unter Verwendung des SHELXTL-Programmes (Version 5.03) (G. Sheldrick, Universität Göttingen, 1995) gelöst. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-28“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: teched@chemcrs.cam.ac.uk).
- [20] P. R. Ashton, D. Philp, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1680–1683.
- [21] P. L. Anelli, P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. Delgado, M. T. Gandolfi, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, D. Philp, M. Pietraszkiewicz, L. Prodi, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, C. Vicent, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 193–218.
- [22] A. J. Blacker, J. Jazwinski, J.-M. Lehn, *Helv. Chim. Acta* **1987**, *70*, 1–12, zit. Lit.
- [23] Z. D. Hill, P. MacCarthy, *J. Chem. Ed.* **1986**, *63*, 162–167, zit. Lit.
- [24] S. Hünig, J. Grosse, E. F. Lier, H. Quast, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 339–358.
- [25] P. R. Ashton, C. L. Brown, E. J. T. Chrystal, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, K. P. Parry, D. Philp, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 634–649; P. R. Ashton, E. J. T. Chrystal, J. P. Mathias, K. P. Parry, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 6367–6370.

Effiziente regio- und enantioselektive Mannich-Reaktionen**

Dieter Enders*, David Ward, Johannes Adam und Gerhard Raabe

Die Mannich-Reaktion^[1], bei der ein Aminomethylrest in α-Position zu einer Carbonylfunktion eingeführt wird, hat in der organischen Synthese vielfältige Anwendungen gefunden^[2]. Die entstehenden Mannich-Basen sind von besonderem Interesse wegen ihrer biologischen Aktivitäten (z.B. analgetische, antineoplastische und antibiotische Wirkung)^[2], als difunktionelle Synthesebausteine^[2] und als Vorläufer zur Herstellung von α,β-ungesättigten Carbonylverbindungen^[3] und γ-Aminoalkoholen^[4]. Die Anwendungsbreite dieser Reaktion wurde mit der Einführung vorgefertigter Iminiumsalze^[5] und dem Einsatz von Silylenolethern^[6], Borenolaten^[7] und Enaminen^[8] so stark erweitert, daß regioselektive Aminomethylierungen mit guten Ausbeuten auch in aprotischen Medien durchführbar sind.

Während über stereoselektive Mannich-artige Reaktionen schon mehrfach berichtet wurde^[9], ist über enantioselektive Varianten zur Synthese von β-Aminoketonen im Gegensatz zu den oxaanalogen Aldolreaktionen^[10] bisher nur wenig bekannt^[11]. Ein praktikables Verfahren zur hoch enantioselektiven α-Aminomethylierung von Ketonen steht unseres Wissens bisher noch nicht zur Verfügung.

[*] Prof. Dr. D. Enders, Dr. D. Ward, Dipl.-Chem. J. Adam, Dr. G. Raabe
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Professor-Pirlet-Straße 1, D-52074 Aachen
Telefax: Int. + 241/8888127

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 380 und Leibniz-Preis) und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken den Firmen Degussa AG, BASF AG, Bayer AG und Hoechst AG für Chemikalienspenden. D. W. dankt dem Science and Engineering Research Council, Großbritannien, für ein Stipendium (1994/95).

- [1] A. Aviram, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5687–5692; A. Aviram, M. Ratner, *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *29*, 277–283.
- [2] V. Balzani, L. Moggi, F. Scandola in *Supramolecular Photochemistry* (Hrsg.: V. Balzani), Reidel, Dordrecht, Niederlande, **1987**, S. 1–28.
- [3] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91–116; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 90–112; *ibid.* **1990**, *102*, 1347–1362 bzw. **1990**, *29*, 1304–1319; *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, **1995**.
- [4] *Molecular Electronic Devices* (Hrsg.: F. L. Carter, R. E. Siatkowsky, H. Woltjen, Elsevier, Amsterdam, **1988**.
- [5] V. Balzani, F. Scandola, *Supramolecular Photochemistry*, Horwood, Chichester, **1991**, Kap. 12.
- [6] K. E. Drexler, *Nanosystems: Molecular Machinery, Manufacturing, and Computation*, Wiley, New York, **1992**.
- [7] A. P. De Silva, H. Q. N. Gunaratne, C. P. McCoy, *Nature* **1993**, *364*, 42–44.
- [8] P. Ball, L. Garwin, *Nature* **1992**, *355*, 761–766.
- [9] D. Bradley, *Science* **1993**, *259*, 890–892.
- [10] R. A. Bissell, A. P. De Silva, H. Q. N. Gunaratne, P. L. M. Lynch, G. E. M. Maguire, C. P. McCoy, K. R. A. S. Sandanayake, *Top. Curr. Chem.* **1993**, *168*, 223–264.
- [11] V. Balzani, F. Scandola in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 10 (Hrsg.: D. N. Reinhoudt), Pergamon Press, Oxford, **1996**, im Druck.
- [12] P. L. Anelli, N. Spencer, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5131–5133; R. A. Bissell, E. Córdova, A. E. Kaifer, J. F. Stoddart, *Nature* **1994**, *369*, 133–137.
- [13] R. Ballardini, V. Balzani, M. T. Gandolfi, L. Prodi, M. Venturi, D. Philp, H. G. Rickets, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1362–1365; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1301–1303; P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, A. Credi, M. T. Gandolfi, S. Menzer, L. Pérez-García, L. Prodi, J. F. Stoddart, M. Venturi, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11171–11197.
- [14] P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. T. Gandolfi, J.-F. Marquis, L. Pérez-García, L. Prodi, J. F. Stoddart, M. Venturi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 177–180.
- [15] M. Seiler, H. Dürr, I. Willner, E. Joselevich, A. Doron, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3399–3404; A. C. Benniston, A. Harriman, V. M. Lynch, *ibid.* **1995**, *117*, 5275–5291; zit. Lit.; L. Zelikovich, J. Libman, A. Shanzer, *Nature* **1995**, *374*, 790–792.
- [16] A. Livoreil, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9399–9400.
- [17] D. Philp, J. F. Stoddart, *Synlett* **1991**, 445–458; *Angew. Chem.* **1996**, *108*, Nr. 11; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, Nr. 11; H. W. Gibson, M. C. Bheda, P. T. Engen, *Prog. Polym. Sci.* **1994**, *19*, 843–945.
- [18] Flüssig-Sekundärionenmassenspektrometrie (LSIMS) wurde an einem VG-Zab-Spec-Massenspektrometer (Beschleunigungsspannung 8 kV; Auflösung 2000) durchgeführt. Die Proben von **1-2PF₆** wurden in kleinen Volumina *m*-

Wir berichten nun über eine effiziente, hoch regio- und enantioselektive Synthese von Mannich-Basen, ausgehend von α -Silylketonen (*S*)-**1**, die aus Butanon nach der SAMP/RAMP-Hydrason-Methode^[12] in guten Ausbeuten (52–60%) und ausgezeichneten Enantioselektivitäten ($ee \geq 98\%$) zugänglich sind (Tabelle 1).

Tabelle 1. Aus Butanon hergestellte α -Dimethylhexylsilylketone (*S*)-**1**.

1	R	Ausb. [a] [%]	$[\alpha]_D^{20}$ [c, Benzol]	ee [b] [%]
(<i>S</i>)- 1a	Me	57	–196.4 (0.9)	99
(<i>S</i>)- 1b	Et	54	–191.3 (0.8)	99
(<i>S</i>)- 1c	<i>n</i> Pr	57	–133.3 (1.5)	98
(<i>S</i>)- 1d	<i>i</i> Bu	60	–115.3 (1.6)	98
(<i>S</i>)- 1e	Bn	52	–77.4 (2.2)	99
(<i>S</i>)- 1f	<i>p</i> -BrBn [c]	58	–36.4 (1.2)	99

[a] Gesamtausbeute (vier Stufen) des isolierten α -Silylketons ausgehend von Butanon. [b] Die Enantiomerenüberschüsse wurden durch Gaschromatographie der entsprechenden Alkohole unter Verwendung einer stationären β -Cyclodextrin/Polysiloxan-Phase bestimmt. Die Alkohole wurden durch Reduktion der α -Silylketone mit $LiAlH_4$ hergestellt. [c] *p*-BrBn = *para*-Brombenzyl.

Wie in Schema 1 gezeigt, werden die α -Dimethylhexylsilylketone (*S*)-**1** (Thexyl = 1,1,2-Trimethylpropyl; in den Schemata mit *t*Hex abgekürzt) mit Lithiumdiisopropylamid(LDA) und Chlortrimethylsilan(TMSCl) in Tetrahydrofuran/Hexamethylphosphorsäuretriamid(HMPA) bei -95°C in quantitativer Ausbeute in die (*Z*)-Silylenolether (*S*)-**2** (*Z*:*E* $\geq 50:1$) über-

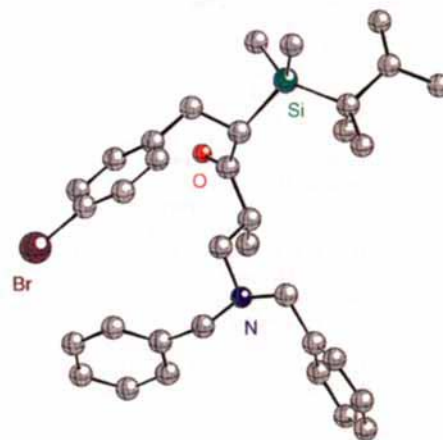
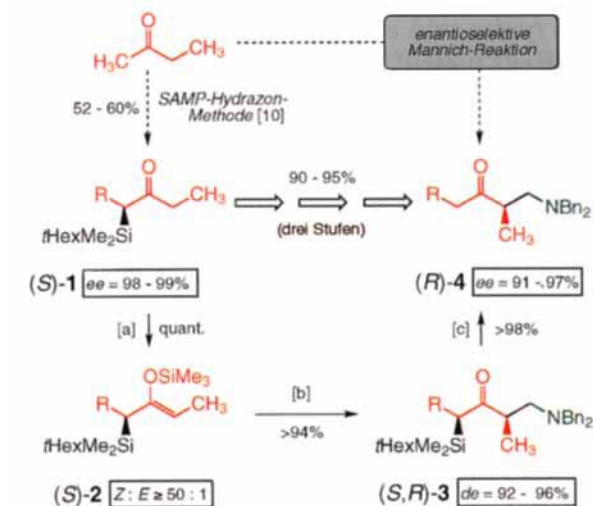
rohen Silylenolethern mit Dibenzylmethoxymethylamin^[15] und $BF_3 \cdot Et_2O$ in CH_2Cl_2 durchgeführt. Wäßrige Aufarbeitung und Flash-Chromatographie liefert die gewünschten Dibenzylaminomethylketone (*S,R*)-**3** in hervorragenden Ausbeuten (94–95%) und hohen Diastereomerenüberschüssen ($de = 92$ –96%). Letztere lassen sich 1H -NMR-spektroskopisch bestimmen (Tabelle 2).

Tabelle 2. Durch Aminomethylierung der Silylenolether (*S*)-**2** hergestellte α -Dimethylhexylsilyl- β -dibenzylaminoketone (*S,R*)-**3**.

3	R	Ausb. [%]	$[\alpha]_D^{20}$ [c, Benzol]	de [a] [%]
(<i>S</i>)- 3a	Me	95	+150.1 (0.4)	92(≥ 96 [b])
(<i>S</i>)- 3b	Et	95	–113.7 (0.6)	≥ 96
(<i>S</i>)- 3c	<i>n</i> Pr	95	–97.6 (0.6)	≥ 96
(<i>S</i>)- 3d	<i>i</i> Bu	94	–71.6 (0.5)	≥ 96
(<i>S</i>)- 3e	Bn	94	–80.6 (0.9)	≥ 96
(<i>S</i>)- 3f	<i>p</i> -BrBn	95	–32.1 (1.0)	≥ 96

[a] 1H -NMR-spektroskopisch (300 MHz) bestimmt. [b] Nach Flash-Chromatographie.

Die silylierten Mannich-Basen **3** sind stabile Verbindungen, die nicht zur Epimerisierung und Racemisierung neigen und problemlos durch Flash-Chromatographie an Kieselgel gereinigt werden können. Die Verwendung eines *tert*-Butyldimethylsilylrestes an Stelle des Dimethylhexylsilylrestes führt bei (*S*)-**1a** zu einer Verringerung der Diastereoselektivität auf lediglich 81%, obwohl ein ähnlich hohes *Z*/*E*-Verhältnis wie bei der Bildung von (*S*)-**2a** beobachtet wird^[16]. Die absolute Konfiguration wurde durch Röntgenstrukturanalyse von (*S,R*)-**3f** bestimmt (Abb. 1)^[17].

Abb. 1. Struktur von (*S,R*)-**3f** im Kristall (Kugel-Stab-Modell).

Schema 1. Enantioselektive Synthese von β -Dibenzylaminoketonen (*R*)-**4** via asymmetrische Mannich-Reaktion. [a] LDA, THF, HMPA, -70°C ; TMSCl; [b] $Bn_2NCH_2OCH_3$, $BF_3 \cdot Et_2O$, CH_2Cl_2 , -95°C ; [c] NH_4F , nBu_4F , THF, $-70^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$. *t*Hex = 1,1,2-Trimethylpropyl.

führt. Die Bildung von regioisomeren *tetra*-substituierten Silylenolethern wurde hierbei nicht beobachtet. Die hohe Selektivität der Deprotektion zum (*Z*)-Enolat in Gegenwart von HMPA^[13] ist Voraussetzung für eine hohe asymmetrische Induktion unter der Annahme, daß die sperrige Silylgruppe die elektrophile Einführung der Aminomethylgruppe diastereofacial steuert.

Die Handhabung der hygroskopischen Iminiumsalze wurde früher durch In-situ-Erzeugung entsprechender Iminiumionen oder ähnlicher reaktiver Spezies aus Aminen und geminalen Aminoethern in Gegenwart von Lewis-Säuren umgangen^[7, 14]. Bei der hier beschriebenen Methode wird die Alkylierung des

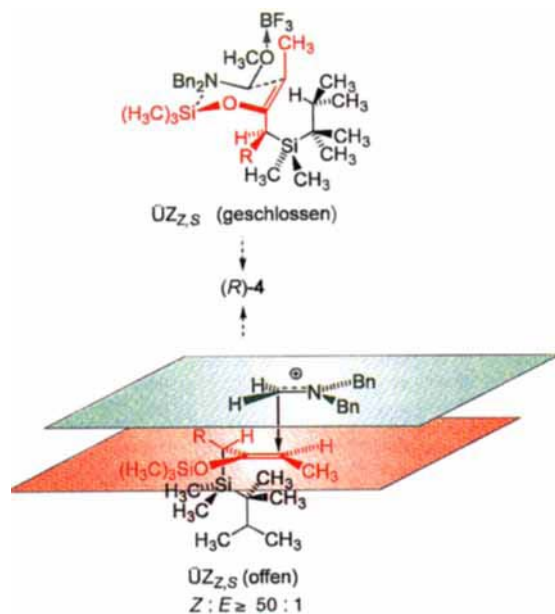
Der α -Silylrest läßt sich abschließend mit nBu_4NF in THF schnell bei Raumtemperatur abspalten, da das intermediär entstehende Carbanion als Enolat stabilisiert wird. Jedoch ist diese Desilylierung mit einer nahezu vollständigen Racemisierung verbunden, deren Ursache in der Bildung von basischem nBu_4NOH liegt. Dieses Problem wurde durch Zugabe von festem NH_4F als Puffer und Durchführung der Reaktion bei tiefen Temperaturen zur Regulierung der Bildungsgeschwindigkeit der Base gelöst. Die Enantiomerenüberschüsse ($ee = 91$ –97%) der so erhaltenen optisch aktiven β -Aminoketone (*R*)-**4** wurden 1H -NMR-spektroskopisch (500 MHz) unter Verwendung von (*R*)-(-)-9-Anthryl-2,2,2-trifluorethanol als chirales Cosolvens bestimmt (Tabelle 3).

Tabelle 3. Durch Desilylierung der Ketone (*S,R*)-3 hergestellte β -Dibenzylaminoketone (*R*)-4.

4	R	Ausb. [%]	$[\alpha]_D^{20}$ [c, Benzol]	ee [a] [%]
(<i>R</i>)-4a	Me	96	- 8.3 (0.6)	91
(<i>R</i>)-4b	Et	97	- 2.5 (0.7)	93
(<i>R</i>)-4c	<i>n</i> Pr	98	- 1.2 (0.5)	93
(<i>R</i>)-4d	<i>i</i> Bu	99	- 2.2 (0.4)	94
(<i>R</i>)-4e	Bn	97	+ 7.2 (1.1)	97
(<i>R</i>)-4f	<i>p</i> -BrBn	98	+ 9.7 (0.6)	93

[a] $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch (500 MHz) unter Verwendung einer Lösung von 3 mg (*R*)-4 und 10 mg (*R*)-(-)-9-Anthryl-2,2,2-trifluorethanol als chirales Co-solvens in 0.7 mL C_6D_6 bestimmt.

Zur Erklärung der nahezu vollständigen diastereofacialen Selektivität unter Bildung von (*S,R*)-3 diskutieren wir zwei Übergangszustände: Einerseits einen cyclischen Übergangszustand im Sinne des Zimmerman-Traxler-Modells [$\ddot{\text{U}}_{\text{Z},\text{s}}$ (geschlossen)]^[20] und andererseits einen offenen Übergangszustand [$\ddot{\text{U}}_{\text{Z},\text{s}}$ (offen)]^[21]. In beiden Fällen erfolgt die Diastereoseiten-differenzierung durch Abschirmung der *si*-Seite durch den sperrigen Dimethylthexylsilylrest. Die Modelle führen über (*S,R*)-3 zu den hoch enantiomerenangereicherten Mannich-Basen 4 mit (*R*)-Konfiguration am neu erzeugten stereogenen Zentrum (Schema 2).



Schema 2. Postulierte Übergangszustände für die asymmetrische Mannich-Reaktion.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß nach dem hier vorgestellten Verfahren Mannich-Basen regioselektiv in hohen Enantiomerenreinheiten und ausgezeichneten Gesamtausbeuten hergestellt werden können. Unseres Wissens handelt es sich hierbei um die ersten praktikablen, allgemein anwendbaren, asymmetrischen Mannich-Reaktionen zur Herstellung von β -Aminoketonen. Die Erweiterung der Methode unter Erzeugung von zwei neuen stereogenen Zentren in α - und β -Position ist derzeit Gegenstand intensiver Untersuchungen^[22].

Experimentelles

α -Dimethylthexylsilylketone (*S*)-1: Die Herstellung erfolgt durch sukzessive Silylierung und Alkylierung von Butanon-SAMP-Hydraxon mit Chlordimethylthexylsilylan und einem entsprechenden Alkyljodid oder -bromid [12].

Silylenolether (*S*)-2: Eine Lösung von LDA (1.1 mmol) in 10 mL THF (frisch bereitete aus 0.7 mL einer 1.6 N *n*-BuLi-Lösung und 0.15 mL Diisopropylamin) wird mit 2.5 mL HMPA versetzt und auf -95°C gekühlt. Unter starkem Rühren wird eine Lösung von (*S*)-2 (1 mmol) in 1 mL THF innerhalb von 5 Minuten zugetropft. Anschließend wird TMSCl (1.2 mmol) in einer Portion zugegeben. Nach 30 Minuten wird mit 10 mL gesättigter wäßriger NaHCO_3 -Lösung versetzt. Das Produkt wird mit 60 mL *n*-Pentan extrahiert, über MgSO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wird ohne weitere Aufarbeitung rasch weiterverarbeitet.

α -Dimethylthexylsilyl- α' -(dibenzylaminomethyl)ketone (*S,R*)-3: Dibenzylmethoxymethylamin (1.15 mmol) [15] wird in 10 mL CH_2Cl_2 vorgelegt und auf -95°C abgekühlt. Anschließend wird das mit 2 mL CH_2Cl_2 verdünnte Rohprodukt (*S*)-2 zugetropft. Nach Zugabe von $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (1.15 mmol) läßt man den Ansatz langsam auf -70°C erwärmen. Nach spätestens 3 Stunden ist der Umsatz vollständig (DC-Kontrolle). Die Aufarbeitung erfolgt durch Versetzen mit 5 mL pH-7-Puffer, Extraktion mit 60 mL CH_2Cl_2 , Trocknen über Na_2SO_4 , Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck und Flash-Chromatographie (Kieselgel, Diethylether/*n*-Pentan 1:10).

α -(Dibenzylaminomethyl)ketone (*R*)-4: Zu einer auf -70°C gekühlten Lösung von (*S,R*)-3 (1 mmol) in 50 mL THF werden nacheinander 1.85 g festes NH_4F (50 mmol) und 1.2 mL *n*-Bu₄NF (1 N Lösung in THF; 1.2 mmol) zugegeben. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen, gibt 10 mL pH-6-Puffer zu und extrahiert das Produkt mit 90 mL *n*-Pentan. Nach Trocknen über Na_2SO_4 wird durch Flash-Chromatographie (Kieselgel, Diethylether/*n*-Pentan 1:20) gereinigt.

Korrekte Elementaranalysen und passende spektroskopische (NMR, IR) und massenspektrometrische Daten aller neuen Verbindungen liegen vor.

Eingegangen am 24. November 1995 [Z 8590]

Stichworte: Aminoketone · Asymmetrische Mannich-Reaktionen · Enolate · Ketone · SAMP-Hydrazone

- [1] C. Mannich, W. Krösche, *Arch. Pharm.* **1912**, 250, 647.
- [2] Übersichtsartikel: E. F. Kleinman in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 2 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, C. H. Heathcock), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 893; M. Tramontini, L. Angiolini, *Tetrahedron* **1990**, 46, 1791; M. Tramontini, *Synthesis* **1973**, 703; H. Hellmann, G. Opitz, α -Aminoalkylierung, Verlag Chemie, Weinheim, **1960**, S. 1; B. Reichert, *Die Mannich-Reaktion*, Springer, Berlin, **1959**, S. 1; R. Schröter in *Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie*, Vol. 11/1 (Hrsg.: E. Müller), Thieme, Stuttgart, **1957**, S. 731; H. Hellmann, G. Opitz, *Angew. Chem.* **1956**, 68, 265; F. F. Blicke, *Org. React. (NY)* **1947**, 1, 303; J. H. Brewster, E. L. Eliel, *ibid.* **1953**, 7, 99.
- [3] J. L. Roberts, P. S. Borromeo, C. D. Poulter, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 18, 1299.
- [4] M. Tramontini, *Synthesis* **1982**, 605.
- [5] H. Böhme, E. Mundlos, O.-E. Herboth, *Chem. Ber.* **1957**, 90, 2003; H. Böhme, K. Hartke, *ibid.* **1960**, 93, 1305; **1963**, 96, 604; A. Ahond, A. Cavé, C. Kan-Fan, H.-P. Hesson, J. de Rostolan, P. Potier, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 5622; H. Böhme, P. Wagner, *Chem. Ber.* **1969**, 102, 2651; H. Volz, H. H. Kiltz, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 11, 1917; J. Schreiber, H. Maag, N. Hashimoto, A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* **1971**, 83, 355; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, 10, 330; F. Knoll, U. Krumm, *Chem. Ber.* **1971**, 104, 31; Y. Jasor, M.-J. Lucche, M. Gaudry, A. Marquet, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 253; G. Kinast, L.-F. Tietze, *Angew. Chem.* **1976**, 88, 261; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, 15, 239; T. A. Bryson, G. H. Bonitz, C. J. Reichel, R. E. Dardis, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 524; W. N. Speckamp, H. Hiemstra, *Tetrahedron* **1985**, 41, 4367; U. Westerwelle, R. Keuper, N. Risch, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 2263.
- [6] S. Danishefsky, T. Kitahara, R. McKee, P. F. Schuda, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 6715; N. L. Holy, Y. F. Wang, *ibid.* **1977**, 99, 944; N. L. Holy, R. Fowler, E. Burnett, R. Lorenz, *Tetrahedron* **1979**, 35, 613; S. Danishefsky, M. Prishylla, B. Lipisko, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 21, 805; S. Danishefsky, A. Guingant, M. Prishylla, *ibid.* **1980**, 21, 2033.
- [7] J. Hooz, J. N. Bridson, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 602; E. G. Nolen, A. Aliocco, J. Vitarius, K. McSorley, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1532.
- [8] N. Risch, A. Esser, *Z. Naturforsch. B* **1989**, 44, 208.
- [9] D. Seebach, C. Betschart, M. Schiess, *Helv. Chim. Acta* **1984**, 67, 1593; K. Broadley, S. G. Davies, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 1743; D. Seebach, M. Schiess, W. B. Schweizer, *Chimia* **1985**, 39, 272; W. Oppolzer, P. Schneider, *Helv. Chim. Acta* **1986**, 69, 1817; C. Gennari, I. Venturini, G. Gislón, G. Schimperna, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 227; W. Oppolzer, R. Moretti, S. Thomi, *ibid.* **1989**, 30, 5603; H. Kunz, W. Pfengle, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1041; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1067; H. Kunz, D. Schanzenbach, *ibid.* **1989**, 101, 1042 bzw. **1989**, 28, 1068; A. R. Katritzky, P. A. Harris, *Tetrahedron* **1990**, 46, 987; D. A. Evans, F. Urpi, T. C. Somers, J. S. Clark, M. T. Bilodeau, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8215; T. Arenz, H. Frauenrath, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 929; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 932; K. T. Wanner, I. Prashchak, U. Nagel, *Arch. Pharm.* **1990**, 323, 335; E. G. Nolen, A. Aliocco, M. Broody, A. Zuppa, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 73; H. Frauenrath, T. Arenz, G. Raabe, M. Zorn, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 74; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 83; P. C. B. Page, S. M. Allin, E. W. Collington, R. A. E. Carr, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 6902; N. Risch, M. Arend, *Angew. Chem.* **1994**,

- 106, 2531; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2422; Y. Matsumura, T. Tomita, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 3737; M. Arend, N. Risch, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2861; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2861.
- [10] D. A. Evans, J. V. Nelson, T. R. Taber, *Top. Stereochem.* **1982**, *13*, 1; T. Mukaiyama, *Org. React.* **1982**, *28*, 203; C. H. Heathcock in *Asymmetric Synthesis*, Vol. 3 (Hrsg.: J. D. Morrison), Academic Press, Orlando, FL, USA, **1984**, S. 111; S. Masamune, W. Choy, F. A. J. Kerdesky, B. Imperiali, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 1; M. Braun, *ibid.* **1987**, *99*, 24 bzw. **1987**, *26*, 24.
- [11] N. Risch, A. Esser, *Liebigs Ann. Chem.* **1992**, 233.
- [12] D. Enders, B. B. Lohray, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 359; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 351; D. Enders, S. Nakai, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 219; D. Enders, B. B. Lohray, F. Burkamp, V. Bushan, R. Hett, *Liebigs Ann.*, im Druck.
- [13] R. E. Ireland, R. H. Mueller, A. K. Willard, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2868.
- [14] A. Hosomi, S. Iijima, H. Sakurai, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 547; H. Heaney, G. Papageorgiou, R. F. Wilkins, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1161.
- [15] Hergestellt durch Reaktion von Dibenzylamin mit Paraformaldehyd und festem K_2CO_3 in Methanol bei Raumtemperatur. Aufarbeitung durch Abfiltrieren fester Bestandteile und fraktionierende Destillation (Sdp. 116–118 °C/0.1 Torr); T. D. Stewart, W. E. Bradley, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 4172.
- [16] D. Enders, D. Ward, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [17] Geeignete Einkristalle wurden durch Kristallisation aus Methanol bei Raumtemperatur gewonnen. Die Substanz kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ (4) mit $a = 6.644(6)$, $b = 24.243(2)$, $c = 10.688(1)$ Å und $\beta = 104.0(2)$. Bei einem Zellvolumen von 1670.5 Å³, $Z = 2$ und $M_{\text{ber.}} = 592.8$ beträgt die Dichte 1.178 g cm⁻³. Gesamtzahl der Elektronen pro Elementarzelle 632. Enraf-Nonius-CAD4-Vierkreisdiffraktometer, MoK_{α} -Strahlung (Graphit-Monochromator, $\lambda = 0.71069$ Å). Strukturlösung mit SHELXS86 [18]; Verfeinerung mit XTAL3.2 [19]. Die Wasserstoffpositionen wurden berechnet. 3248 beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$], 343 Parameter gegen F verfeinert, $R = 0.061$ ($R_w = 0.035$). Maximale ResteElektronendichte ± 0.6 e Å⁻³. Die absolute Konfiguration des neu gebildeten stereogenen Zentrums in α -Position wurde auf der Basis der bekannten Konfiguration in α' -Position bestimmt. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-11“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336033; E-mail: teched@chemcrys.cam.ac.uk).
- [18] G. M. Sheldrick in *Crystallographic Computing 3* (Hrsg.: G. M. Sheldrick, C. Krüger, R. Goodard), University Press, Oxford, **1985**, S. 175.
- [19] S. R. Hall, H. D. Flack, J. M. Stewart, *XTAL3.2 Reference Manual*, Universitäten von West-Australien, Genf und Maryland, Perth, **1992**.
- [20] H. E. Zimmerman, M. D. Traxler, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 1920; D. Enders, B. B. Lohray, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 581.
- [21] I. Flemming, *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 71; B. B. Lohray, D. Enders, *Helv. Chim. Acta* **1989**, *72*, 980.
- [22] J. Adam, geplante Dissertation, RWTH Aachen.

Hückel-Arene mit zehn π -Elektronen: Die cyclischen Zintl-Anionen Si_6^{10-} und Ge_6^{10-} , isoster mit P_6^{4-} und As_6^{4-}

Hans Georg von Schnering*, Urs Bolle, Jan Curda, Karl Peters, Wilder Carrillo-Cabrera, Mehmet Somer, Martin Schultheiss und Ulrich Wedig

Unsere Untersuchungen an $LiBC$ ($\cong Li^+ + (BC)^-$), einem vollständig intercalierten Heterographit^[1], zeigten, daß nur sehr wenige Verbindungen dieses Strukturtyps und seiner Varianten von der Valenzelektronenkonzentration (VEK) 4 für das Heterographitnetz ${}_2^-(BC)^-$ abweichen. Zu diesen gehört vor allem $BaLiSi$ ($\cong Ba^{2+} + (LiSi)^{2-}$) mit einer VEK von 3.5^[2]. Ursprünglich war diese Phase von Gladishevskij^[3] als hexagonale

Modifikation von $BaSi_2$ beschrieben worden, welche mit einer VEK von 5 noch weniger zu dieser Strukturfamilie passen würde. Dann wiesen Axel et al. aber nach^[2], daß diese Modifikation nicht nur aus den Elementen Barium und Silicium gebildet wird, sondern daß durch Reaktion mit der verwendeten $LiCl$ -Schmelze eine Verbindung der Zusammensetzung $BaLiSi$ entsteht. Pikanterweise wurde in die Neuauflage von Pearsons Handbuch^[4] nur noch $BaSi_2$ aufgenommen. In der vorliegenden Untersuchung wird von uns gezeigt, daß die wahre Zusammensetzung dieses ternären Silicids $Ba_4Li_2Si_6$ ist und daß auch das isotype ternäre Germanid $Ba_4Li_2Ge_6$ existiert^[5,6]. Beide Verbindungen bilden eine aufgefüllte Variante der orthorhombischen β - K_4P_6 -Struktur^[7] (Abb. 1, oben) mit vollständigen und geordneten Heterographitnetzen ${}_2^-(Li_2Si_6)^{8-}$ bzw. ${}_2^-(Li_2Ge_6)^{8-}$, jedoch mit einer VEK von 4.25. Die Siliciumatome dieses Netzes liegen im Zentrum trigonaler Ba_6 -Prismen. Bemerkenswert sind die isometrischen Ringe Si_6^{10-} und Ge_6^{10-} mit 34 Valenzelektronen, isoster mit P_6^{4-} bzw. As_6^{4-} ^[7,8]. Beide Verbindungen sind Halbleiter mit kleiner Bandlücke ($E_g \approx 80$ meV) und mit schwachem van-Vleck-Paramagnetismus.

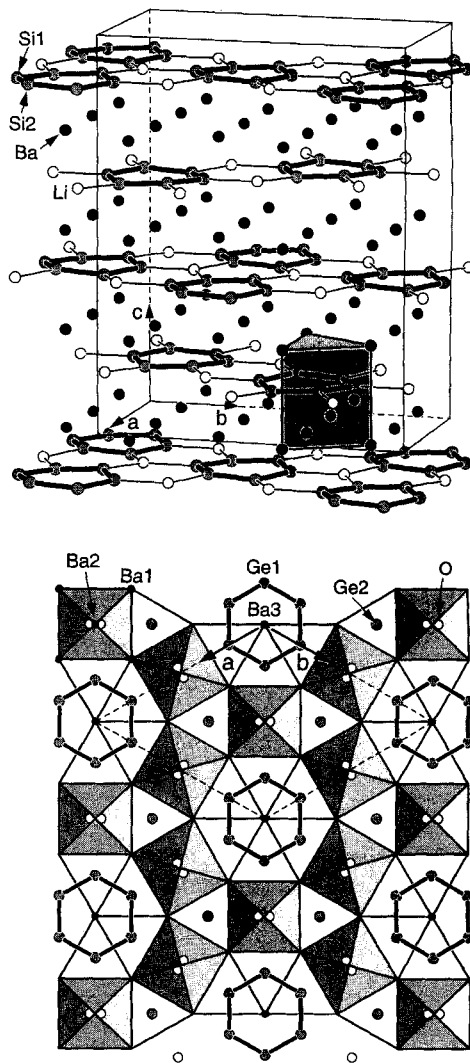


Abb. 1. Oben: Kristallstruktur von $Ba_4Li_2Si_6$ mit den schwach verdrehten Si_6 -Ringen im Heterographit-Netz ${}_2^-(Li_2Si_6)^{8-}$. Die Ba-Atome bilden leicht verzerrte trigonale Prismen. In dieser Struktur kristallisiert auch $Ba_4Li_2Ge_6$. Unten: Projektion der Kristallstruktur von $Ba_{10}Ge_2O_3$ auf die hexagonale Basis. Das Ge_6^{10-} -Anion ist völlig planar. Die Ge2-Positionen (Ge^{4+}) sind statistisch nur zur Hälfte besetzt. Dadurch rücken die O-Atome alternativ auf eine ihrer beiden Positionen (offene Kreise).

[*] Prof. Dr. H. G. von Schnering, Dr. U. Bolle, Dipl.-Ing. J. Curda, Dr. K. Peters, Dr. W. Carrillo-Cabrera, Dr. M. Somer, Dipl.-Chem. M. Schultheiss, Dr. U. Wedig
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-70569 Stuttgart
Telefax: Int. +711/6891-562